

## DIARYLETHENE DERIVATIVE AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP4178382  
Publication date: 1992-06-25  
Inventor(s): SUMIYA RITSUO; others: 03  
Applicant(s): KANEBO LTD  
Requested Patent:  JP4178382  
Application Number: JP19900302979 19901107  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07D409/08  
EC Classification:  
Equivalents: JP2548688B2

### Abstract

NEW MATERIAL: A compound shown by formula I [n is 2-5; A is group shown by formula II (R<1> is alkyl); B is group shown by formula III or IV (R<2> and R<3> are alkyl or cyano)].

EXAMPLE: 1-(1,2-Dimethylindolyl)-2-(2-cyano-3,5-dimethyl-4-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene.

USE: Having photochromic properties, suitable for light recording material, etc.

PREPARATION: An indole derivative shown by the formula V (X<1> is Br or I) is reacted with a benzothiophene derivative shown by formula VI (X<2> is Br or I) and lithio forming agent such as butyllithium to give an aryllithio substance. This component is reacted with a perfluoroalkene compound shown by formula VII.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-178382

⑬ Int.Cl. 5  
 C 07 D 409/08 209 8829-4C  
 // C 09 K 9/02 B 8930-4H  
 G 03 C 1/73 503 8910-2H  
 (C 07 D 409/08  
 209:00  
 333:00) 7822-4C

⑭ 公開 平成4年(1992)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ジアリールエテン誘導体及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-302979

⑰ 出 願 平2(1990)11月7日

⑱ 発明者 角谷 律夫 大阪府大阪市都島区友渕町1丁目6番8-504号  
 ⑲ 発明者 桃澤 誠 大阪府大阪市浪速区下寺町1丁目5番5号  
 ⑳ 発明者 堀川 幸雄 大阪府松原市柴垣1丁目27番12号  
 ㉑ 発明者 入江 正浩 福岡県春日市春日公園1丁目29番地  
 ㉒ 出願人 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

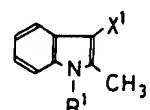
## 明細書

## 1. 発明の名称

ジアリールエテン誘導体及びその製造方法

② 下記一般式(2)

基、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はアルキル基又はシアノ基を表わす。



…(2)

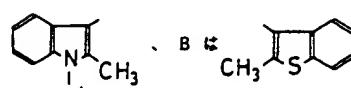
## 2. 特許請求の範囲

① 下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン誘導体。



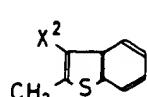
…(1)

ただし、式中nは2~5の整数、Aは

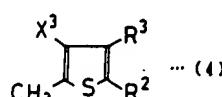


CH<sub>3</sub> S R<sup>2</sup> を表わす。R<sup>1</sup>はアルキル

ただし、式中X<sup>1</sup>は臭素原子又はヨウ素原子を表わす。R<sup>1</sup>は前記に同じ。にて示されるインドール誘導体と、下記一般式(3)又は(4)



…(3)



…(4)

ただし、式中X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は臭素原子又はヨウ素原子を表わす。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は前記に同じ。

にて示されるベンゾチオフェン誘導体又はチオフェン誘導体と、ブチルリチウム又はリチウムジアルキルアミドのリチオ化剤と反応して得たアリールリチオ化物と、一般式(5)



(ただし式中nは2~5の整数を表わす。)にて示されるバーフルオロアルケン化合物と反応せしめることを特徴とするジアリールエテン誘導体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、新規なジアリールエテン誘導体及びその製造方法に係り、更に詳しくは、フォトクロミック性を有し、光記録材料などに好適なジアリールエテン誘導体及びその製造方法に関する。

#### (従来の技術)

近年、記録・記憶材料、複写材料、調光材料、印刷感光体、レーザ用感光体、マスキング材料、光量計あるいは表示材料に利用される光照射により可逆的に色相変化する種々のフォトクロミック性を有する化合物が提案されている。

例えば、それらのフォトクロミック化合物としてベンゾスピロビラン類、ナフトオキサジン類、フルギド類、ジアゾ化合物あるいはジアリールエテン類等の化合物が提案されている。

そして、このようなフォトクロミック化合物を可逆的な光記録材料に応用するためには特に次のような性能が要求される。すなわち、(1) 記録の安定性、(2) 繰り返し耐久性、(3) 高い密度、(4) 半導体レーザー感受性等である。ところが、前記既存のフォトクロミック化合物は、一般に着色状態又は消色状態のどちらか一方が熱的に不安定であり、室温に於いても数時間以内により安定な状態に戻るため、記録の安定性が確保できないという欠点を有している。

又、光照射による二つの状態が熱的には比較的

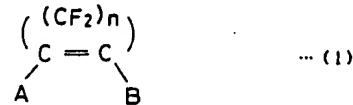
安定なものとして、フルギド類やジアリールエテン類が知られているが、記録材料に応用するには水分や酸素に対する安定性が十分でなかったり、あるいは、着色状態での吸収が低波長にあるため、光記録材料に簡便に使用できる半導体レーザーに感受性がないといった問題点が残っており、未だ光記録材料として十分満足な性能を有するフォトクロミック化合物がないのが現状である。

#### (発明が解決しようとする課題)

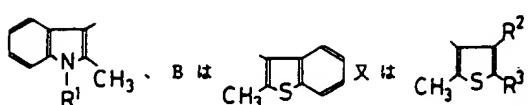
本発明は、このような事情に鑑み、なされたものであって、その目的とするところは、記録が熱、水分等に対して安定で、繰り返し耐久性に優れ、かつ半導体レーザーに感受性を有する等フォトクロミック材料として優れた特性を有するジアリールエテン誘導体及びその製造方法を提供するにある。

#### (課題を解決するための手段)

上述の目的は、下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン誘導体。

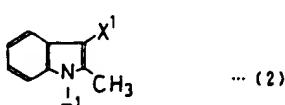


ただし、式中nは2~5の整数、Aは

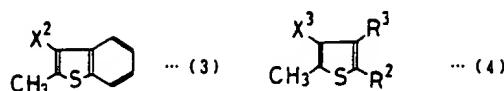


を表わす。R<sup>1</sup>はアルキル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はアルキル基又はシアノ基を表わす。

並びに、下記一般式(2)

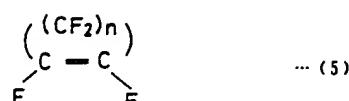


〔ただし、式中  $X'$  は臭素原子又はヨウ素原子を表わす。 $R'$  は前記に同じ。にて示されるインドール誘導体と、下記一般式(3)又は(4)〕



〔ただし、式中  $X^1, X^2$  は臭素原子又はヨウ素原子を表わす。 $R^1, R^2$  は前記に同じ。〕

にて示されるベンゾチオフェン誘導体又はチオフェン誘導体と、ブチルリチウム又はリチウムジアルキルアミドのリチオ化剤と反応して得たアリールリチオ化物と、一般式(5)



$R^1, R^2$  はアルキル基又はシアノ基を表わすが、メチル基、エチル基、プロピル基又はシアノ基が好ましい。

本発明の一般式(1)にて示されるジアリールエテン誘導体は種々の方法により製造可能であるが、好適な製造方法の一例を挙げると次の通りである。

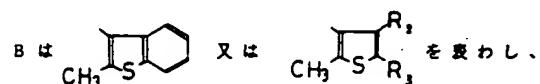
まず前記一般式(2) 及び(3) 又は(4) で示されるアリールハライド、即ちインドール誘導体及びベンゾチオフェン誘導体又はチオフェン誘導体をブチルリチウム又はリチウムジアルキルアミドと反応させ、ハロゲンをリチウムに置換したアリールリチオ化物とする。溶媒としてはテトラハイドロフランやジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましく用いられる。2種類のアリールハライドは通常等モル使用すれば良い。リチオ化剤のブチルリチウム、リチウムジアルキルアミドとしては、ニーブチルリチウム、ニーブチルリチウム、ニーブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシリアミド等が挙げられるが、ニーブチルリチウムのヘキサン溶液が

(ただし式中の  $n$  は 2 ~ 5 の整数を表わす。) にて示されるバーフルオロアルケン化合物と反応せしめることを、微とするジアリールエテン誘導体の製造方法により達成される。

本発明のジアリールエテン誘導体は、前記一般式(1)で表わされるものであり、nは2~5の整数で、二重結合と共同して、4~7員環の環状構造を有する、中でもロが3又は4の5又は6員環が特に好ましいフォトクロミック特性を示す。



基を変わすが、メチル基、エチル基又はプロピル基が好ましい。



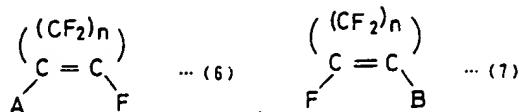
好適に用いられる。リチオ化剤の量は、アリールハライドの総量に対して 0.9 ~ 1.1 倍モル使用するのが好ましい。

反応温度は、-45~-120℃で、好ましくは-70~-110℃の低温で行なう。反応時間は通常20分~3時間で、好ましくは30分~2時間である。

次に、生成したアリールリチオ化物に前記一般式(5)で示されるバーフルオロシクロアルケン化合物を添加するが、使用するバーフルオロシクロアルケン化合物の量はアリールハライドの総量に対して0.9～1.1倍モル用いるのが好ましく、希釈せずにあるいは溶媒に希釈して添加することができる。通常反応温度は-60～-110℃で、反応時間は30分～5時間である。反応終了後、すぐに水を加えて反応を完了させても、又室温まで反応液温を戻してから反応を完結させても良い。

製造方法として上記のように一般式(2) 及び(3)  
又は(4) で示されるインドール誘導体及びベンゾ  
チオフェン誘導体又はチオフェン誘導体の2種類

のアリールハライドを同時に反応させる方法とは別に、1種類づつ順次反応させる方法も採用できる。すなわち、まず一方のアリールハライドをリチオ化し、バーフルオロシクロアルケン化合物を添加して、一つアリール基が導入された一般式(6)又は(7)で示されるモノアリールエテン誘導体とする。



(ただし、式中、n、A、Bは前記に同じ。)

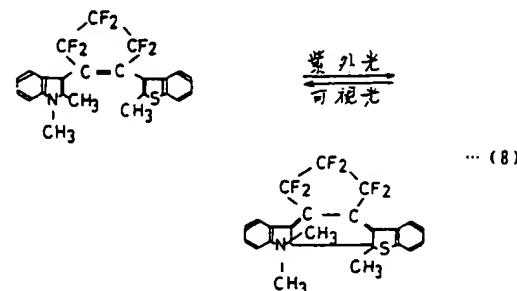
次に、もう一方のアリールハライドをリチオ化剤でアリールリチオ化物とし、前述のモノアリールエテン誘導体と反応させる方法である。モノアリールエテン誘導体は反応液そのまま、又は単離して用いることができる。

後者の逐次反応では、2種類のアリール基の導入された目的とするジアリールエテン系化合物を

選択的に得る利点を有する。

前述の方法で得られた反応物からジアリールエテン系化合物を得るには、抽出、カラムクロマトグラフィー、再結晶等の方法を用いて分離、精製すれば良い。

本発明のジアリールエテン化合物は、その一例として、1-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-2-(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロベンテンの例について説明すると、下記(8)式のように紫外光を吸収すると閉環体に変化して青色になる。



また、この閉環体に可視光を照射すると、元の開環体に戻り、消色する。

本発明のジアリールエテン誘導体は、着色状態も消色状態も熱安定性が高く、又水分に対しても安定で、長期間変化せず、良好に保持される。

又、着色の繰り返し耐久性にも優れ、可逆的な光情報記録材料に有利に使用することができる。

着色状態の吸収極大波長が570 nm以上にあり、吸収端も700 nmを超えるので、670 nm又は780 nmの発振波長を有する半導体レーザーを使用することができ、光記録材料に好適に用いることができる。

本発明の新規ジアリールエテン系フォトクロミック化合物を含有する記録層を利用した光記録材料は、公知の方法で容易に得ることができる。

例えば、本発明のジアリールエテン誘導体を、公知の蒸着法により、適当な基板上に蒸着する方法、本発明のジアリールエテン誘導体を、ポリエスチル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラ

ル樹脂、ポリメチルメタクリル酸樹脂、ポリカーボネイト樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂バインダーと共に、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、四塩化炭素、クロロホルム等の溶媒に分散又は溶解させて、適当な基板上に塗布する方法、本発明のジアリールエテン誘導体を前記のような溶媒に溶解し、ガラスセル等に封入する方法、等により、記録層を形成することによって、光記録材料とすることができます。

#### (発明の効果)

以上のように、本発明のジアリールエテン誘導体は、熱安定性、耐湿性に優れ、かつ発消色の繰り返し耐久性の良好なフォトクロミック性を有するとともに、着色、消色の速度が高く、量産されている半導体レーザーに感受性を有するので、これを用いれば性能の優れた可逆的光記録材料などを得ることができる。

又、本発明方法によれば、容易にかつ安価にジアリールエテン誘導体を製造できる。

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

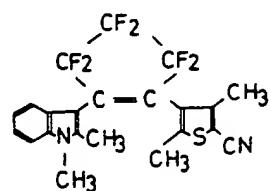
#### 実施例 1

(1) 1-(1,2-ジメチルインドリル)-2-(2-シアノ-3,5-ジメチル-4-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロベンテンの合成

100mℓの3つロフラスコに1,2-ジメチル-3-ブロモインドール224g(10mmol)と4-ヨウ化-2-シアノ-3,5-ジメチルチオフェン263g(10mmol)とテトラハイドロフラン40mℓを入れ、窒素気流下で-100℃に冷却後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液10mmolを滴下し、30分間攪拌した。次にバーフルオロシクロベンテン212g(10mmol)のテトラハイドロフラン溶液10mℓを15分間で滴下、1時間反応させた後、2時間か

けて徐々に室温に戻した。

反応終了後、50mℓの水を滴下した。ジエチルエーテルで3回抽出し、エーテル層を集め、乾燥後、エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを用いて分離・精製した結果、下記構造の1-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-2-(2-シアノ-3,5-ジメチル-4-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロベンテル1,41g(収率31%)を淡かっ色結晶として得た。



#### 分析値：

(1) <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>中)

δ( ppm) 2.07(s, 3H)  
2.12(s, 3H)  
2.34(s, 3H)  
3.64(s, 3H)  
7.12~7.57(m, 4H)

(2) MS(m/e) 454(M<sup>+</sup>)

439(M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

(3) IR(cm<sup>-1</sup>) 2216(ν<sub>CH=</sub>)

#### (2) フォトクロミック性

上記で合成した化合物をベンゼンに10<sup>-4</sup>モル/ℓになるように溶解して得た透明な溶液を1×1×4cmの石英ガラスセルに入れ、これにガラスフィルター(U-330, HOYA社製)を装着した100W水銀灯(オスラム社製)により紫外光を30秒間照射したところ緑色に着色した。その吸収スペクトルは第1図に実線で示すものから628nmに極大吸収を持つ点線で示すものに変化した。

次に、緑色着色状態の溶液にカットフィルター(日本真空光学社製)を装着した100Wの水銀灯により500nm以上可視光を30秒間照射したところたちに消色し、元の透明の状態に変化した。この変化は可逆的に繰り返すことができた。

#### 繰り返し耐久性(可逆的着色消色サイクル耐性)：

上記で合成した化合物の10mgをポリメチルメタクリレート100mgとともにトルエン1mℓに溶解し、これを1×3cm角の石英ガラス板上にスピンドルコートィング法により塗布、乾燥して記録層を作成した。この記録層の吸収スペクトルの636nmにおける吸光度は0.041であった。この記録層に360nmの干涉フィルター(日本真空光学社製)を装着した100Wキセノンランプ(浜松ホトニクス社製)により紫外光を60秒間照射し全固着色状態にした。得られた着色状態の吸収スペクトルの636nmにおける吸光度は0.432であった。次にこの着色状態の記録層に670nmの干涉フィルター(日本真空光学社製)

を装着した100Wキセノンランプにより赤色光を60秒間照射したところ消色し、この記録層の吸収スペクトルの吸光度は0.041に戻った。この紫外光、可視光の交互の照射により着色消色を1サイクルとして、繰り返し耐久性試験を行った。この結果を第2図に示した。第2図に示すように100回繰り返した時点での吸収スペクトルの636nmの吸光度は消色状態で0.043、着色状態で0.413であった。300回繰り返した後も消色状態が0.047、着色状態が0.384と優れた繰り返し耐久性を有していた。

#### (4) 保存安定性：

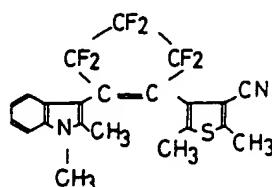
繰り返し耐久性で使用したものと同様にして作製した記録層の2枚のうち一方を紫外光により着色し、他方を未着色のまま、アルミホイルで遮光し、温度80°C、65%RHの恒温恒湿槽に入れ、吸光度の変化を観察した。その結果を第3図に示してあるが、30日間経過しても吸光度の変化はほとんどなく、記録を安定に保存することができた。

#### 実施例2

(1) 1-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-2-(3-シアノ-2,5-ジメチル-4-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘンテンの合成

実施例1の4-ヨウ化-2-シアノ-3,5-ジメチルチオフェンの代わりに4-ヨウ化-3-シアノ-2,5-ジメチルチオフェン2.63g(1.0mmol)を用いる以外は、実施例1と同様の操作により、下記構造の1-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-2-(3-シアノ-2,5-ジメチル-4-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘンテン1.27g(収率28%)を得た。

(以下略)



#### 分析値：

##### (1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl<sub>3</sub>中)

| $\delta$ (ppm)      | 2.16 (s, 3H) |
|---------------------|--------------|
| 2.24 (s, 3H)        |              |
| 2.50 (s, 3H)        |              |
| 3.64 (s, 3H)        |              |
| 7.09 ~ 7.52 (m, 4H) |              |

##### (2) MS (m/e) 454 (M<sup>+</sup>)

##### (3) IR (cm<sup>-1</sup>) 2228 (ν<sub>C≡N</sub>)

#### 四 フォトクロミック性

実施例1と同様にして、紫外光を照射したとこ

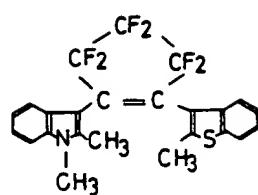
ろ、571nmに吸収極大を持ち、青色に変化した。次に670nmの可視光を照射したところ元の無色に戻り、この変化は可逆的で、300回以上繰り返すことができた。又、実施例1と同様に着色、消色状態の安定性を測定したところ、温度80°C、温度65%RHの雰囲気中で、30日間経過しても吸光度の変化はほとんどなく、安定に保存することができた。

#### 実施例3

(1) 1-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-2-(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘンテンの合成

実施例1の4-ヨウ化-2-シアノ-3,5-ジメチルチオフェンの代わりに3-ブロモ-2-メチルベンゾチオフェン2.27g(1.0mmol)を用いる以外は、実施例1と同様の操作により、下記構造の1-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-2-(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘンテン

2.18 g (収率 47%) を淡黄色結晶として得た。



分析値：

(I)  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>中)

|                |                      |
|----------------|----------------------|
| $\delta$ (ppm) | 1.91 (s, 3 H)        |
|                | 2.23 (s, 3 H)        |
|                | 3.41 (s, 3 H)        |
|                | 7.07 ~ 7.66 (m, 8 H) |

(II) MS (m/e) 465 (M<sup>+</sup>)

④ フォトクロミック性

実施例1と同様にして、紫外光を照射したところ、572 nmに吸収極大を持ち、青色に変化し

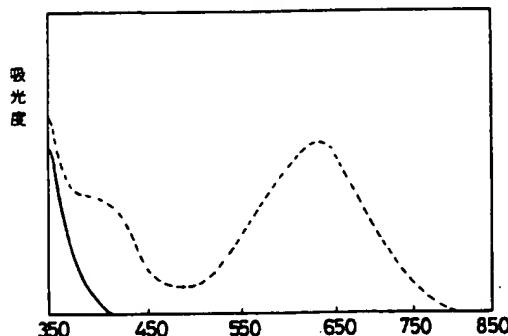
た。次に 670 nm の可視光を照射したところ元の無色に戻り、この変化は可逆的で、300回以上繰り返すことができた。又、実施例1と同様に着色、消色状態の安定性を測定したところ、温度 80°C、湿度 65% RH の雰囲気の中で、30日間経過しても吸光度の変化はほとんどなく、安定に保存することができた。

4. 図面の簡単な説明

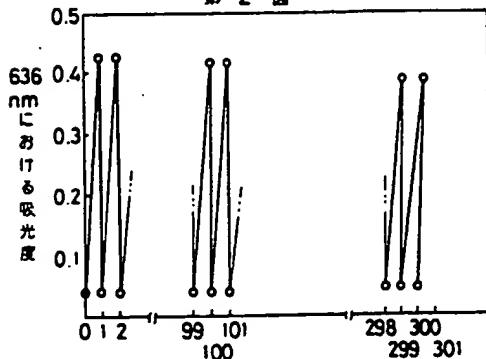
第1図は実施例1で合成した化合物のベンゼン溶液中の吸収スペクトルの光変化を示す線図である。第2図は実施例1で作製した光記録層の紫外光および可視光の交互照射にともなう 636 nm における吸光度の変化を示した線図である。又、第3図は実施例1で作製した光記録層の着色及び消色状態での 80°C に於ける経日変化を示した図である。

出願人 建坊株式会社

第1図



第2図



第3図

